

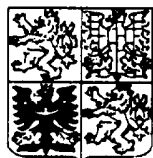
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

280 072

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1540-89**

(22) Přihlášeno: 13. 03. 89

(40) Zveřejněno: 13. 01. 93

(47) Uděleno: 23. 08. 95

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 18. 10. 95

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 L 23/10

C 08 K 5/524

C 08 K 5/526

(73) Majitel patentu:

POLYMER INSTITUTE BRNO spol. s r.o.,
Brno, CZ;

(72) Původce vynálezu:

Tocháček Jiří RNDr. CSc., Brno, CZ;

Sedlář Jiří Ing. CSc., Brno, CZ;

Pác Jiří Ing. CSc., Brno, CZ;

Ottis Jiří Ing., Most, CZ;

(54) Název vynálezu:

**Stabilizovaný polypropylen a kopolymery
propylenu**

(57) Anotace:

Polypropylen a kopolymery propylenu s etyle-
nem s nízkou žlutostí a nízkým obsahem še-
dých granulí se získají, jestliže stabilizační sy-
nergická směs fenolických a fosfitových stabili-
zátorů obsahuje 10 až 90 % hmotnostních fosfi-
tů nesnadno hydrolyzovatelných a 10 až 90 %
hmotnostních fosfitů nebo fosfonitů snadno
hydrolyzovatelných. Hydrolyzovatelnost fosfitů
se měří stykem fosfitu se vzdušnou vlhkostí.

CZ 280 072 B6

Stabilizovaný polypropylen a kopolymery propylenu

Oblast techniky

Vynález se týká polypropylenu a jeho kopolymerů s etylenem pro výrobu tenkostěnných profilů, zejména fólií, orientovaných pásků a vláken.

Dosavadní stav techniky

Při zpracování polypropylenu je materiál podroben krátkodobé, avšak intenzivní tepelné expozici a mechanickému namáhání taveniny ve zpracovatelském stroji. Vlivem vzdušného kyslíku a stopových množství kovů, které jsou v polymeru vždy přítomny ve formě zbytků katalytického systému, dochází k termo-oxidační degradaci polymerní matrice. Pokud by nebyl materiál vhodným způsobem stabilizován, může být rozsah degradace tak značný, že zabrání jeho dalšímu použití.

Zpracovatelským podmínkám bývá polymer vystaven dvakrát: v průběhu primárního zpracování prášku na granulát již ve výrobním závodě a dále pak při vlastním získávání výrobku z granulátu - v našem případě např. vyfukováním a orientováním fólie, ev. protlačováním taveniny tryskou.

Ve většině případů zpracovatel výrobní odpad recykluje, takže část materiálu je podrobena troj i vícenásobnému zpracování.

K ochraně polypropylenu před výše uvedenými degradačními vlivy při zpracování se v současné době využívají především fenolické antioxidanty, případně jejich kombinace se sloučeninami trojmocného fosforu (fosfity a fosfonity) (GB 1526 603, CS 190 837, EP 184 191).

Výroba vláken a fólií z polypropylenu patří mezi nejnáročnější z hlediska zpracování tohoto plastu. Současné stabilizační receptury, používané pro tento účel, vykazují některé nedostatky, které jsou příčinou komplikací ve výrobě. Jedná se především o tyto jevy:

a) Výskyt tzv. "šedých granulí", jehož četnost souvisí s koncentrací a těkavostí fenolické složky. Některé granule jsou v tomto případě znečištěny uhelnatělými zbytky, které působí problémy při vyfukování a orientaci fólie, neboť v místě výskytu nehomogeneity dochází často k porušení materiálu.

b) Nažloutlé zabarvení přírodních granulátů, které je připisováno kovem katalyzované oxidací fenolické komponenty na barevné produkty v průběhu zpracování.

Z těchto důvodů je snaha snižovat obsah fenolické složky ve stabilizační receptuře a využít synergického efektu, který fenolické stabilizátory vykazují v kombinaci s fosfity a fosfonity. Při nasazení některých fosfor obsahujících stabilizátorů však může dojít k jinému nežádoucímu jevu, kterým je:

c) Tvorba úsad ve zpracovatelském stroji.

Tyto úsady ucpávají filtrační síto a komplikují tak další výrobní operace. Analýzy úsad ukázaly, že se jedná o produkty interakce kovových katalytických zbytků a stearanu vápenatého s produkty hydrolýzy organického fosfitu.

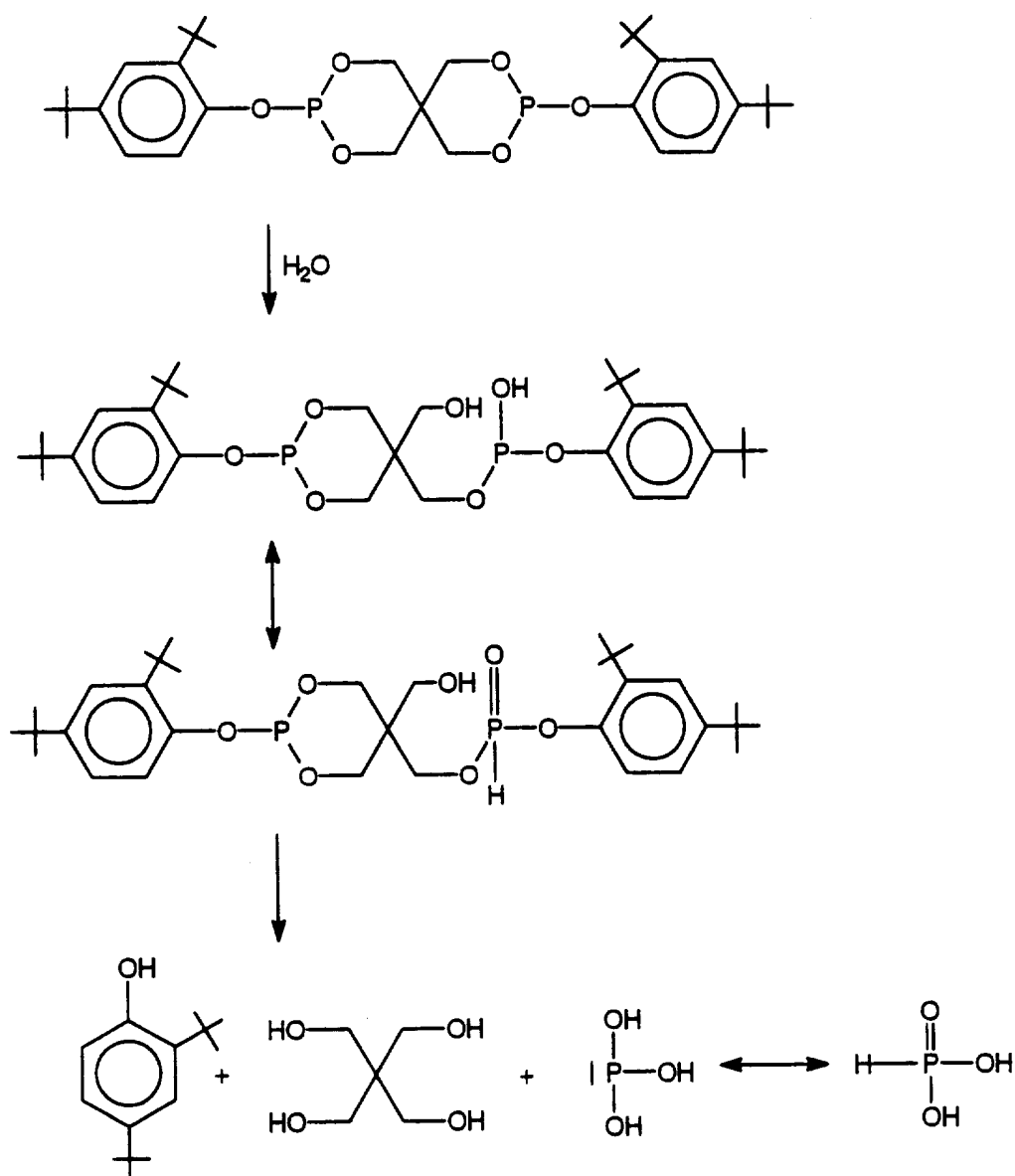
Tyto nevýhody jsou odstraněny u polypropylenu, stabilizovaného podle tohoto vynálezu.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je stabilizovaný polypropylen a kopolymery propylenu s 0,1 až 20 % hmotnostními etyleny, obsahující 0,01 až 1 % hmotnostní fenolických stabilizátorů a 0,01 až 1 % hmotnostní směsi fosfitových stabilizátorů, vztaženo na polymerní matrici, a případně další zpracovatelské přísady, ve kterých je směs fosfitových stabilizátorů tvořena 10 až 90 % hmotnostními fosfitů nesnadno hydrolyzovatelných, a 10 až 90 % hmot. fosfitů nebo fosfonitů snadno hydrolyzovatelných.

Nesnadno hydrolyzovatelným fosfitem se rozumí např. alkyl- nebo arylsubstituovaný fosfit, který po 60 dnech skladování v Petriho misce (průměr 50 mm při navážce 1 g v atmosféře 100% relativní vlhkosti při 25 °C) nevykazuje více než 7 % hydrolýzy, vztaženo na původní složku (měřeno pomocí HPLC). Snadno hydrolyzovatelné fosfity nebo fosfonity např. arylového, spiroalkylarylového nebo alkylarylového typu se za těchto podmínek hydrolyzují do vyššího stupně. Typickým nesnadno hydrolyzovatelným fosfitem je např. tris (2,4 ditercbutylfenyl)fosfit, snadno hydrolyzovatelný je např. bis (2,4-ditercbutylfenyl)pentaerythritoldifosfit.

Vynález je založen na využití specifických rysů mechanismu působení dvou typů fosfitů. Je známo (D. G. Pobedimskij a kol.: Dev. Polym. Stab. 2, 125 (1980)), že fosfitické antioxidanty působí multifunkčně a to především prostřednictvím těchto chemických reakcí: neradikálový rozklad hydroperoxidů, reakce s peroxy alkoxy radikály, vázání stop kovů a oxidačních produktů fenolických antioxidantů. Zejména poslední dvě funkce mají velký význam při zabránění tvorby nežádoucího zabarvení polymeru. Mimořádný bělicí účinek je pozorován u snadno hydrolyzovatelných spirofosfitů typu bis (2,4-diterc.-butylfenyl)pentaerythritoldifosfitu, který při zpracování postupně hydrolyzuje na příslušný fosfonát a konečně až na korespondující fenol, pentaerythritol a kyselinu fosfonovou,



Tato směs produktů představuje velmi účinný synergický systém stabilizátorů (Schwetlick K. a j.: Polym. Deg. Stab. 22, 357 (1988)).

Jsou to zejména kyseliny fosforu a jejich kyselé estery, které účinně vážou stopové kovy.

Mírně kyselé prostředí zabráňuje oxidaci fenolu na zabarvené chinoidní produkty. Vliv hydrolytických produktů na zabarvení polymeru je tedy velmi pozitivní. Ve vyšší koncentraci však mohou být příčinou tvorby shora zmiňovaných úsad. Fosfitické antioxi-danty, které nesnadno hydrolyzují (např. tris-(2,4-di-t-butylfenyl-fosfit), jsou sice též účinné zpracovatelské stabilizátory, avšak ke zlepšení barvy výrazně nepřispívají. Na druhé straně nedochází při jejich použití ke tvorbě úsad, jako tomu bylo v případě hydrolyzovatelných fosfitů.

Ve vynálezu jsou využity specifické vlastnosti různých fosfitů v kombinaci tak, že hydrolyzovatelný fosfit je použit pouze v množství, nezbytném pro vybělení polymeru. Vysoké zpracovatelské stability se potom docílí použitím nesnadno hydrolyzovatelného fosfitu. Vzájemný poměr obou typů fosfitů se volí dle požadavků na zpracovatelské vlastnosti a dle stupně hydrolyzovatelnosti snadno hydrolyzovatelných fosfitů.

Použité zkratky:

- PP - polypropylen
 A1 - 2,6-di-t-butyl-4-metylfenol
 A2 - tetrakis(metylen-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenyl)propinát) metan
 A3 - Směs 2,6-dimethyl-4-oligopropenylfenolu s číselným stupněm oligomerace 15 s nezreagovaným alkylačním činidlem, přičemž obsah účinné látky, vyjádřený koncentrací vázaného 2,6-di-metylfenolu je 6,3 %.
 P1 - tris [4(1'-fenyl)etylphenyl]fosfit
 P2 - bis[(2,4-di-t-butylphenyl)pentaerythritol]difosfit
 P3 - tris[2,4-di-t-butylphenyl]fosfit
 P4 - (1,1'-bifenyl)-4,4'-diylbis-, tetrakis (2,4-di-t-butylphenyl) ester kyseliny fosfonové
 P5 - 2,2'-etyliden bis(4,6-di-t-butylphenyl)fluorofosfit
 CaST - stearát vápenatý

Tabulka 1

Hodnocení hydrolyzovatelnosti fosfitů

fosfit	% hydrolýzy	definice
P ₁	78	snadno hydrolyzovatelný
P ₂	98	snadno hydrolyzovatelný
P ₃	3	nesnadno hydrolyzovatelný
P ₄	40	snadno hydrolyzovatelný
P ₅	1	nesnadno hydrolyzovatelný

hydrolýza měřena po 60 dnech při lab. teplotě při 100 % relativní vlhkosti (navážka fosfitu 1g)

Příklad 1

Granulát polypropylenu, připravený z práškovitého izotaktického homopolymeru Mosten o indexu 1,5 g/10 min, se složením stabilizačního systému 0,25 % A1, 0,02 % A2 . 0,08 % CaST na granulační lince Japan Steel, byl podroben laboratornímu měření zpracovatelské stability, t.j. pětinasobnému průchodu extruderem Brabender. Po každé extruzi byl měřen index toku při 230 °C podle ČSN 64 0861

Dále byla měřena u původního granulátu žlutost, jejíž hodnota A až D byla zjištěna srovnávací zkouškou s kontrolním etalonem (kde A znamená nejnižší stupeň žlutosti, D nejvyšší).

Rovněž byl sledován výskyt tzv. "šedých granulí", t.j. byly počítány granule s výrazně změněnou barvou, namátkově v odebraném množství 500 g granulátu z granulační linky.

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2. Z jejich hodnot je patrné, že stabilizační systém, použitý v příkladu 1, je dostačující na udržení zpracovatelské stability, avšak zcela nesplňuje požadavky z hlediska žlutosti ani výskytu šedých granulí.

Příklad 2

Granulát PP se složením stabilizačního systému 0,02 % A2, 0,08 % P2 a 0,08 % CaST byl připraven v provozu a laboratorně zkoušen stejně jako v příkladu 1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2. Z naměřených hodnot vyplývá, že stabilizační systém není dostatečně vhodný k zabezpečení zpracovatelské stability, avšak splňuje požadavky, kladené na žlutost a výskyt "šedých granulí."

Příklad 3

Granulát PP, obsahující stabilizační systém 0,08 % P2 a 0,08 % CaST byl provozně připraven a testován stejně jako v příkladu 1. Z výsledků, uvedených v tabulce 2 je vidět, že i když dosažený stupeň žlutosti je vynikající a "šedé granule" nebyly v produktu nalezeny, stabilizační systém je z hlediska zpracovatelské stability zcela nevhodný.

Příklad 4

Granulát PP se složením 0,1 % A1, 0,8 % P3 a 0,08 % CaST byl připraven a laboratorně zkoušen stejným způsobem jako v příkladu 1. Z výsledků, uvedených v tabulce 2 je patrné, že i přes minimální výskyt "šedých granulí" je stupeň žlutosti nedostačující a zpracovatelské stabilita na hranici použitelnosti. Hodnoty indexů toku nedávají záruku spolehlivosti při případných technologických odchylkách při výrobě.

Příklad 5

Granulát PP se složením stabilizátorů 0,1 % A1, 0,02 % P2, 0,06 % P3 a 0,08 % CaST byl vyroben a laboratorně zkoušen stejně jako v příkladu 1.

Hodnoty v tabulce 2 ukazují, že použitý stabilizační systém poskytuje velmi dobrou zpracovatelskou stabilitu, způsobuje minimální žlutost a přítomnost "šedých granulí" nebyla v provozním vzorku vůbec zjištěna.

Příklad 6

Granulát PP, stabilizovaný systémem 0,1 % A1, 0,04 % P2, 0,04 % P3 a 0,08 % CaST byl vyroben a laboratorně zkoušen stejně jako v příkladu 1. Hodnoty, uvedené v tabulce 2 ukazují, že

použitý stabilizační systém je schopen zabezpečit všechny tři sledované vlastnosti.

Příklad 7

Granulát PP, stabilizovaný stabilizačním systémem 0,08 % Al, 0,06 % P3, 0,02 % P4 a 0,08 % CaST byl připraven a testován v laboratoři stejným způsobem, jako v příkladu 1. Výsledky měření uvádí tabulka 2.

Na jejich základě lze říci, že použitý systém zabezpečuje vynikající zpracovatelskou stabilitu, vysokou bělost a potlačuje tvorbu šedých granulí. Tyto vynikající výsledky a rovněž výsledky měření v příkladech 5 a 6 dokazují vysokou míru synergie při použití fenolického stabilizátoru s kombinací snadno hydrolyzovatelného a nesnadno hydrolyzovatelného fosfitu.

Příklad 8

Granulát PP, stabilizovaný soustavou 0,1 % Al, 0,1 % A3, 0,1 % P1 a 0,08 % CaST byl připraven a laboratorně testován stejně jako v příkladu 1. Výsledky měření uvádí tabulka 2. Z hlediska zpracovatelské stability se ukázal systém jako dostatečný. Z hlediska žlutosti je však na hranici přijatelnosti a zjištěný výskyt "šedých granulí" ukazuje, že uvedená kombinace stabilizátorů je pro tento způsob použití zcela nevhodná.

Příklad 9

Kopolymer propylenu s etylenem, obsahující 1,8 % etylenu o indexu toku 4 dg/min, s obsahem stabilizátorů 0,08 % Al, 0,1 % A3, 0,02 % P1, 0,02 % P3 a 0,08 % CaST byl zpracován stejným způsobem jako v příkladu 1.

Výsledky laboratorních zkoušek uvádí tabulka 2.

Z hlediska zpracovatelské stability a přítomnosti "šedých granulí" se jeví receptura jako dobrá, i když vykazuje poněkud snížený stupeň bělosti.

Příklad 10

Kopolymer propylenu s etylenem, obsahující 16 % etylenu s indexem toku 6 dg/min, s obsahem stabilizátorů 0,1 % Al, 0,04 % P2, 0,04 % P5 a 0,08 % CaST byl zpracován stejným způsobem jako v příkladu 1. Výsledky laboratorních zkoušek uvádí tabulka 2. Z hlediska zpracovatelské stability a výskytu "šedých granulí" se jeví receptura jako dobrá, i když vykazuje poněkud snížený stupeň bělosti.

Tabulka 2

Složení stabilizačního systému při zpracování PP, obsahujícího 0,08 % CaST

číslo	[%]								[dg/min] <u>Index toku</u>					žlutost	počet šedých granulí v 500 g
	A1	A2	A3	P1	P2	P3	P4	P5	I	II	III	IV	V		
1	0.25	0.02	-	-	-	-	-	-	1.71	2.00	2.07	2.43	2.54	D	18
2	-	0.02	-	-	0.08	-	-	-	1.81	1.95	2.21	3.27	3.56	A	1
3	-	-	-	-	0.08	-	-	-	1.82	2.40	3.13	3.74	9.71	A	2
4	0.1	-	-	-	-	0.08	-	-	1.64	1.8	2.30	2.50	2.80	C	1
5	0.1	-	-	-	0.02	0.06	-	-	1.45	1.56	1.75	1.90	2.10	A	0
6	0.1	-	-	-	0.04	0.04	-	-	1.42	1.58	1.71	1.84	2.03	A	0
7	0.08	-	-	-	-	0.06	0.02	-	1.41	1.55	1.7	1.99	2.0	A	0
8	0.1	-	0.1	0.1	-	-	-	-	1.80	2.15	2.59	2.82	3.10	C	20
9	0.08	-	0.1	0.02	-	0.02	-	-	4.0	4.08	4.35	4.60	5.05	B	3
10	0.1	-	-	-	0.04	-	-	0.04	6.0	6.13	6.17	6.65	6.90	B	1

I, II,...V - počet průchodů extruderem

P A T E N T O V É N Á R O K Y

Stabilizovaný polypropylen a kopolymery propylenu s 0,1 až 20 % hmotnostními etylenu, obsahující 0,01 až 1 % hmotnostní fenolických stabilizátorů a 0,01 až 1 % hmotnostní směsi fosfitových stabilizátorů, vztaženo na polymerní matici, a případně další zpracovatelské přísady, v y z n a č e n ý t í m, že směs fosfitových stabilizátorů je tvořena 10 až 90 % hmotnostními fosfitů, podléhajících hydrolýze do 7 %, a 10 až 90 % hmotnostními fosfitů nebo fosfonitů, podléhajících hydrolýze nad 7 %.

Konec dokumentu
